

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

PCT/JP 2004/011522

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

04. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 2 0 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 2 0 4 4]

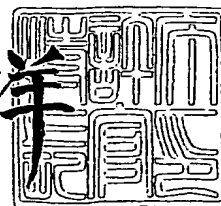
出 願 人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 1 6 3 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 PEB-0018
【提出日】 平成15年 9月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C25B
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 小樽 直明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 辻村 学
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 230104019
 【弁護士】
 【氏名又は名称】 大野 聖二
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106840
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森田 耕司
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105991
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 玲子
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 北野 健
 【電話番号】 03-5521-1530
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 185396
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(1) 導電性基材、

(2) 導電性基材を被覆する被覆層、

(3) 被覆層に固定された導電性ダイヤモンド粒子、

を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とする電極。

【請求項 2】

被覆層が、絶縁材料から構成される請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

被覆層が、有機高分子材料および／または無機材料から構成される請求項 1 または 2 に記載の電極。

【請求項 4】

有機高分子材料が、プラスチックおよび／またはゴムである、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

無機材料が、セラミックス、セメントおよびガラスからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 3 または 4 に記載の電極。

【請求項 6】

導電性ダイヤモンド粒子が低圧合成法により製造される、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の電極。

【請求項 7】

電極が液体中で用いられる液中電極である、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の電極。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の電極を備えた、液体処理装置。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法。

【請求項 10】

(1) 導電性材料表面に被覆層を形成する工程、

(2) 被覆層に導電性ダイヤモンド粒子を載置する工程、

(3) 導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、

(4) 被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、

を含む、電極の製造方法。

【請求項 11】

被覆層が熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーであり、工程 (3) が温度を上昇させることにより実行され、工程 (4) が温度を低下させることにより実行される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

被覆層が熱硬化性樹脂であって、工程 (4) が温度を上昇させることにより実行される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

(1) 導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、

(2) 導電性材料表面に被覆層を形成する工程、

(3) 被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、

を含む、電極の製造方法。

【請求項 14】

被覆層が熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーであり、工程 (3) が温度を低下させることにより実行される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

被覆層が熱硬化性樹脂であって、工程 (3) が温度を上昇させることにより実行される、請求項 13 に記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】液中電極およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させ、固定したことを特徴とする電極およびその製造方法、さらにその電極を用いた液体処理装置、液体処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

導電性ダイヤモンドを基材表面に膜状に堆積して電極とし、これに通電することによって液中で電気分解を起こし、液を変質することが行われている。これは、導電性ダイヤモンドを電極として用いた場合、水の電気分解を起こすまでの下限電圧を他の電極より著しく高くとれるという性質（広い電位窓）があることに起因している。

【0003】

導電性ダイヤモンドを電極として液中で電気化学反応を起こすことの特徴は、以下の5点、即ち、（1）電位窓が広い、（2）バックグラウンド電流が小さい、（3）物理的、化学的に安定である、（4）酸化還元系に対して電子移動度が低い、（5）電極反応の選択性がある、に要約される（非特許文献1～3参照）。

【0004】

これらの中で（1）については、このダイヤモンドがいわゆる sp^3 カーボンで形成されており、表面の化学種の吸着サイトが著しく少ないことに起因する。このため、水の電気分解の電極として用いるときに生じる過電圧が、水素で1.0V、酸素で1.2Vと高く、電位窓全体では3.5Vにもなるという極めて大きな特徴を有する。例えば、非特許文献2には、他の電極材料と比べた場合のダイヤモンド電極の広い電位窓が示されている。即ち、この電位窓は、例えば白金電極を用いた場合は1.6～2.2V、グラッシーカーボン電極を用いた場合は約2.8Vであるのに対して、ダイヤモンド電極の場合は3.2～3.5Vである。

【0005】

また、（2）については、このダイヤモンドが通常の導電材料と比べてはるかに半導体に近い特性を持ち、表面官能基が少ない構造を有しているため、表面の電気二重層容量が数 $\mu F/cm^2$ と、グラッシーカーボンより2桁も少ない値となっていることに起因する。これは、電気二重層を形成するためのキャリアを電極表面に移動するのに必要な電流密度によって、バックグラウンド電流密度が影響されることによるものである。その結果、高い信号電流/バックグラウンド電流比を得られるので、導電性ダイヤモンドを用いた電極は、例えば酸化還元物質の高感度なセンサや、水溶液中に含まれている金属、生態系物質の微量センサとなりうる。

【0006】

また、（5）については、ダイヤモンド電極を用いると、水の酸化や還元が抑制される反面、溶質の酸化還元反応が極めて容易に起こるという選択反応性を有するので、センサや液処理、液改質等への有用性が高い。そして、特許文献1には、導電性ダイヤモンドを含む陽極を用いて、溶液を電気分解して溶質を酸化する廃水溶質の処理方法が記載されている。

【0007】

さらに、ダイヤモンド被覆に含有させるP型不純物であるホウ素（B）のドーピング量を変えることによって、比抵抗を自由に变化させることができる。CVDダイヤモンド被覆の最大許容濃度の 10^4 ppm程度までホウ素をドーピングすることによって、比抵抗を $10^4\mu\Omega cm$ 程度に低減することができる（非特許文献3、4参照）。また、非特許文献2には、ホウ素のドーピング量を変化させたときの電位窓の変化の例として、 $0.1mol/L$ の Na_2SO_4 溶液中において、ホウ素導入量が 10^2 ppmのときに、5.0V以上の特に広い電位窓が得られることが示されている。

【0008】

しかし、導電性ダイヤモンドを電極として用いて、大容量の液体の電気分解や、液中物質の酸化還元処理、分解等を高効率に行うためには、大面積で欠陥のないダイヤモンド表面を確保する必要がある。通常ダイヤモンド被覆電極を作製する場合、図1に示すように導電性基材（金属、または不純物をドーピングした絶縁体）を下地として、この基材表面の少なくとも一部に導電性ダイヤモンドを堆積している。ダイヤモンドによる基材の被覆は、例えば熱フィラメントCVD、マイクロ波CVD等により施工する技術が確立している。そして、本来絶縁体であるダイヤモンドに導電性を付与するために、CVD成膜雰囲気内にホウ素等を含むドーピングガスを導入している。

【0009】

しかしながら、大面積の基材に欠陥のない健全性の高いダイヤモンド被覆を形成することは非常に難しく、特に浸食性の高い液体中で電極を用いる場合、欠陥の存在による被覆寿命の低下が著しい。この不都合に対処するために、一枚の被覆面積を小さくしたセグメントを多数張り合わせて電極を構成することや、必要以上に被覆厚を増加することにより、欠陥を起源とする被覆の損傷を抑制し、使用寿命を極力長くするように配慮しているが、本質的な対策とはなっていない。

【0010】

更に、導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学処理の最大の問題として、電極サイズが不可避免的に大きなものになり、装置設計や製作費用面での困難性に直面する場合が多い。これは、通常の化学プラントのように反応が流体の全域で起こるのと異なり、電極表面に限定された領域で反応を生じ、これを利用するプロセスであることによる。すなわち、電気化学反応の宿命とも言えることに起因している。

【0011】

以上の問題点を具体例で説明する。例えば、パルプ廃液をダイヤモンド電極による電気分解によって脱色する場合を考える。我々のラボ実験によると、極端な場合として、パルプ廃液（黒液）の原液1Lをダイヤモンド電極処理によって完全に脱色するために必要な電気量は、少なめに見積っても400Ah（極間電圧7.5Vで）が必要となっている。そこで、毎分1Lという低処理速度で脱色操作するプラントの場合を考え、必要な電力を概算すると、

$$1\text{ L}/\text{min} \times 400\text{ Ah}/\text{L} \times 7.5\text{ V} = 3\text{ kWh}/\text{min} = 3 \times 3,600\text{ kWs} / 60\text{ s} = 180\text{ kW}$$

という膨大なものとなる。

以上述べた大電力を消費することに伴って、必然的に電極面積が大形化しやすいという弊害がある。

【0012】

今、電極面積の必要値としては、電極面での電流密度をソーダ工業等での上限の値 $=40\text{ mA}/\text{cm}^2$ に設定したとしても、

$$180 \times 10^3\text{ W} / 7.5\text{ V} \div (40.0 \times 10^{-3}\text{ A}/\text{cm}^2) = 60\text{ m}^2$$

と著しく巨大な面積を必要とする。黒液の原液を完全に脱色するという極端なケースではあるが、毎分わずか1Lの廃液を処理するのにこのような大きな面積を要することは非常に不都合、かつ不利と言える。

【特許文献1】特開平7-299467号公報

【非特許文献1】本多謙介、八木一三、藤島昭、触媒、41、4（1999）P. 264

【非特許文献2】本多謙介、清水順也、明電時報、271、2000、No. 2（2000）P.（29）

【非特許文献3】野津他、Electrochemistry、67、4（1999）

【非特許文献4】八木他、表面技術、50、6（1999）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】**【0013】**

本発明の課題は、大容量の液体の処理を高速で行うことのできる小型の電極、さらにその電極を用いた液体処理装置、液体処理方法、を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0014】**

本発明者らは、従来汎用されている膜状ダイヤモンドを平板基材上に堆積する方法とは異なり、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させ、固定することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0015】

即ち、本発明は、(1) 導電性基材、(2) 導電性基材を被覆する被覆層、(3) 被覆層に固定された導電性ダイヤモンド粒子、を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とする電極である。

また、本発明は、上記電極を備えた、液体処理装置である。

さらに、本発明は、上記電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法である。

また、本発明は、(1) 導電性材料に被覆層を形成する工程、(2) 被覆層に導電性ダイヤモンド粒子を載置する工程、(3) 導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、(4) 被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、を含む、電極の製造方法である。

さらに、本発明は、(1) 導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、(2) 導電性材料表面に被覆層を形成する工程、(3) 被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、を含む、電極の製造方法。

【発明の効果】**【0016】**

本発明によれば、大容量の液体の処理を高速で行うことのできる小型の電極を得ることができる。さらに、本発明の電極を備えた液体処理装置を用いることにより、小型で高性能な処理装置を提供できる。また、本発明の液体処理方法を用いることにより、大容量の液体を高速で処理することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0017】**

本発明の電極は、上述のように、(1) 導電性基材、(2) 導電性基材を被覆する被覆層、(3) 被覆層に固定された導電性ダイヤモンド粒子、を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とするものである。図2に、本発明の電極の一例を断面図として示す。

【0018】

ここで、本発明に用いる導電性基材としては、導電性を有し、導電性ダイヤモンド粒子を接触させ、固定できるものであれば特に制限はないが、金、チタン等の金属；導電性のプラスチック、ゴム等の導電性有機高分子材料；導電性のセラミックス、ガラス、炭素等の導電性無機材料；を挙げることができ、中でも金属が、組み立て作業等の観点から好ましい。

【0019】

本発明に用いる導電性ダイヤモンド粒子としては、導電性を有するダイヤモンドであれば特に制限なく用いることができる。

【0020】

本発明に用いる導電性ダイヤモンド粒子の大きさとしては、導電性基材に接触させ、固定できるものであれば特に制限はないが、例えば、平均粒径で1～900 μm 程度のものを挙げることができる。

【0021】

ここで、ダイヤモンド粒子の一般的な製造法を大別すると、高圧合成法と低圧合成法（気相成長法）の二つの手段があるが、導電性を付与するために不純物元素のドーピングを実施しやすい低圧合成法が好ましい。即ち、低圧合成法の利点として、ガス原料中に所望の不純物を含むガスを配合することによって、生成するダイヤモンド中に不純物元素をドーピングすることが容易に出来る。これによって、本来絶縁体であるダイヤモンドに導電性を付与することが可能となる。ここで、ドーピングする不純物元素としては、ホウ素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス等を挙げることができ、例えば、P型の導電体を作製する場合は、ホウ素が特に好ましい。また、ドーピングする割合としては、ダイヤモンドに導電性を付与できるものであれば特に制限はないが、例えばホウ素の場合は、ダイヤモンドに対して数千～10,000ppmドーピングすることが好ましい。そして、導電性が付与されたダイヤモンドの導電率は、用いる電極の特性に応じて適宜決定されるが、例えば、7,000～20,000S/mのものを挙げることが出来る。なお、超高圧法で導電性ダイヤモンド粒子を作製し、これによって工業電解用電極の製造を行った例も知られている（例えば、<http://www.jst.go.jp/giten/announcement/result/res-11/res-11-139.pdf>を参照のこと）。

【0022】

なお、低圧合成法では、例えばメタンと水素の混合ガスを原料として、例えば、圧力20～50 Torr、基板温度900℃で基板状へのダイヤモンド膜の形成を行うことができる（例えば、大竹尚登、吉川昌範、「気相合成ダイヤモンド」、1995.6、オーム社、p31を参照のこと）。また、低圧合成法では、一般的にダイヤモンド膜の合成と、一旦生成したダイヤモンドが水素ラジカルの作用でエッチングされ元の炭化水素状態に戻ってしまう反応が同時に生じていると考えられる。低圧合成法では水素プラズマの挙動がポイントとなっており、これをダイヤモンドの生成に有効に結び付けるため、気相中に2,000℃以上の高温のフィラメントを設ける熱フィラメントCVDと、マイクロ波を付与するマイクロ波プラズマCVDの2つの方法が工業的に成功している。

【0023】

そして、低圧合成法によれば、基材上に連続膜を形成出来るだけでなく、本発明で用いる粒子状の導電性ダイヤモンドを製造することが出来る。

【0024】

例えば、直流プラズマCVD法で5hの反応を行って、粒径～100μmのダイヤモンド粒子（双晶）を製造することができる（大塚道夫、澤邊厚仁、「ダイヤモンド薄膜」（1987.9、産業図書）P131,132）。そして、供給する原料ガスにジボラン（B₂H₆）のようなドーピングガスを添加することによって、生成するダイヤモンド粒子に不純物元素であるホウ素を導入できることとなる。そして、反応時間を長くすることによりダイヤモンド粒子を大きく成長させることができるため、反応時間を調整することによりダイヤモンドの粒径を変化させることができる。これにより、所望の粒径の導電性ダイヤモンド粒子を製造することができることとなる。

【0025】

本発明に用いる被覆層としては、導電性基材を被覆し、導電性ダイヤモンド粒子を固定できるものであれば特に制限はないが、例えば、有機高分子材料、及び／または無機材料から構成されるものを挙げることができる。そして、有機高分子材料としては、プラスチック、ゴム等を挙げることができる。プラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂；等を挙げることができ、この中でも、接着剤として用いられるポリ酢酸ビニル樹脂およびポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂等が好ましい。また、ゴムとしては、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレ

ンブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム等の汎用ゴム；クロロプレ
ンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、クロロスルホン化ポ
リエチレン、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン、アクリルゴム、シリコーン
ゴム、フッ素ゴム、ポリエーテル系特殊ゴム等の特殊ゴム；スチレン系、オレフィン系、
塩化ビニル系、ウレタン系、エステル系、ポリアミド系の熱可塑性エラストマー；さらに
、光硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂；等を挙げることができる。また、無機材料としては
、セラミックス、セメント、ガラス等を挙げることができる。これらの有機高分子材料およ
び無機材料は、1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、無機材料と有機
高分子材料との複合材料として用いてもよい。また、被覆層としては、ニッケル等の金属
をメッキにより被覆したものでよい。なお、本発明に用いる被覆層は、絶縁材料または
導電性ダイヤモンドよりも比抵抗が大きな材料であることが好ましく、金属をメッキし
た場合は、その表面を絶縁材料または導電性ダイヤモンドよりも比抵抗が大きな材料で被膜
することが好ましい。

【0026】

本発明に用いる被覆層の厚さとしては、固定する導電性ダイヤモンド粒子の粒径に応じ
て適宜決定されるが、導電性ダイヤモンド粒子を固定でき、且つ被覆層表面に露出できる
厚さであればよい。

【0027】

次に、本発明の電極の製造方法について説明する。本発明の電極は、被覆層が熱可塑性
樹脂、熱可塑性接着剤若しくは熱可塑性エラストマー等の場合は、例えば、図3に示すよ
うな工程により製造することができる。即ち、例えばポリ酢酸ビニル等の熱可塑性の接着
剤を導電性基材上に、定法によるコーティング、ライニング、浸漬、滴下、スピンコート
、スプレー、ドクターブレード、焼付け等により一定の厚さに形成し、その上から導電性
ダイヤモンド粒子を所望の間隔、密度、パターン状に載置する。この被覆層を所定の温度
に昇温することによって、接着剤の粘度が低下するので、ダイヤモンド粒子は接着剤中に
沈降していき、導電性基材表面に接触した状態となる。この後、被覆層を降温すれば接着
剤が固化して、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定するとともに、導電性基材表面に
強固に接着した被覆層を形成することとなる。

【0028】

ここで、導電性ダイヤモンド粒子にも直接接着剤が接着して、凹凸のある粒子の周囲を
被覆層が包囲、埋設する（図4参照）。そして、導電性ダイヤモンド粒子の表面の凹凸が
、被覆層とかみ合う状態（アンカー効果と類似の状態）となる結果、導電性ダイヤモンド
粒子は導電性基材表面と接触した状態で固定される。ここで、接着剤の塗布量、及び昇温
の程度によって固化後の被覆層の厚さを調整出来ることを利用して、図4に示すように導
電性ダイヤモンド粒子のかなりの部分を被覆層の外側に露出させることができる。接着剤
は当然のことながら、ポリ酢酸ビニル系に限定する必要はなく、注型用ポリイミドのよう
に常温で液体のものをを用いてもよい。

【0029】

また、被覆層が熱硬化性樹脂の場合は、導電性基材に、例えば常温で液状の熱硬化性樹
脂を一定の厚さに形成した後、導電性ダイヤモンド粒子を載置する。このとき、樹脂は未
硬化の状態なので、導電性ダイヤモンド粒子はそのまま導電性基材に接触することとなる
。そして、被覆層の温度を上昇させて樹脂を硬化させることにより、導電性ダイヤモンド
粒子を被覆層に固定することができる。

【0030】

さらに、被覆層が光硬化樹脂や電子線硬化樹脂の場合は、導電性基材にこれらの樹脂を
一定の厚さに形成した後、導電性ダイヤモンド粒子を載置する。このとき、樹脂が硬化し
ていないため、導電性ダイヤモンド粒子はそのまま導電性基材に接触することとなる。そ
して、被覆層に光または電子線を照射して樹脂を硬化させることにより、導電性ダイヤモ
ンド粒子を被覆層に固定することができる。

【0031】

また、電極の製造方法としては、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に直接載置して、接触させた後に、導電性基材表面に被覆層を形成し、その後、被覆層を硬化させてもよい。

【0032】

また、本発明の電極を製造する他の方法としては、例えば、CMP（化学機械研摩）装置のドレッサ表面の砥粒固定に用いられる技術を利用するものがある（特開 2001-150328 号公報、特開 2000-127046 号公報参照）。即ち、導電性基材表面上に直接、または Ni などにより予備メッキをした後、導電性ダイヤモンド粒子を仮置きし、その後ダイヤモンド粒子の粒径の 30～80% の全厚さになるまで Ni メッキにより成膜することにより導電性ダイヤモンド粒子を固定する。そして、その表面を絶縁材料により被膜し、最後に表面を軽く研摩することにより、導電性ダイヤモンド粒子の一部を露出させて、本発明の電極とすることができる。なお、導電性ダイヤモンド粒子の固定のための被覆層の形成手段としては、このほかにも、セラミックやセメント、ガラス等の無機物による被覆等の種々の工業的表面被覆法が有効な手段として使用できる。

【0033】

本発明の電極では、個々の導電性ダイヤモンド粒子は、互いに接触せずに配置されていても、導電性基材とは接触しているので、導電性基材と電気的に導通状態となる。当然のことながら、導電性ダイヤモンド粒子同士が互いに接触状態にあっても、その電気的作用は全く変化しない。このため、図 2 のような液中電極として動作することが可能となる。

【0034】

本発明の液体処理装置は、廃水処理装置等の通常の液体処理装置の電極を上記の本発明の電極に置換えることにより得ることができる。そして、本発明の液体処理装置の使用方法も、通常の方法により使用することができる。

【0035】

また、本発明の液体の処理方法としては、実施例において具体的に説明するが、処理する液体に浸漬した本発明の電極に電流を流すことにより、行うことができる。

【0036】

以上で述べた本発明の電極によって、導電性ダイヤモンドを電極とした種々の電気化学処理プロセスにおける、電極面積巨大化の弊害を緩和することが可能となる。これを以下の事例を用いて概説する。

【0037】

例として、長方形の形状の電極基材表面に導電性ダイヤモンドを固定、又は被覆することを検討する。図 5 (a) は本発明の電極を示しており、長方形板の導電性基材上に直径 d の球状の導電性ダイヤモンド粒子を互いに接するように配列している。更に、粒子は接着剤の被覆層内に埋没した部分と露出した部分が夫々等しい体積となるように固定しており、露出部は半球状を呈している。そして、基材の見かけの単位表面積あたりの実質的な接液表面積は次式のようになる。

【数 1】

$$\frac{1}{d^2} \times \left\{ \frac{1}{2} \times 4\pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right\} = \frac{\pi}{2}$$

【0038】

一方、図 5 (b) は、(a) と同じ面積の導電性基材を導電性ダイヤモンド膜で被膜したものを示す。したがって、図 5 (a)、(b) の実質的な接液面積を比較すると、(a) の方が、 $\pi/2 \approx 1.6$ 倍の面積を有していることとなる。即ち、同じ電流密度の電極同しを比べた場合、本発明の電極によれば従来の平坦膜状の電極を用いる場合と比べ、電極サイズ（面積）を 1.6 分の 1 程度に小さく出来ることとなる。

【0039】

また、同一の電極サイズで同じ電流密度を前提とした場合、本発明の電極では、従来法と比べて 1.6 倍の電力を投入出来るので、目的とする電気化学処理の効率、速度をその

分だけ改善することが出来る。

【0040】

ここで、図5の半球形状に替えて粒子の形態を表面出入りの激しい凹凸状とし、露出部分を相対的に増すことによって、実質的な接液表面積の更なる増大を図ることが可能となる。

【0041】

前述のように、一般に電気化学反応を基本プロセスとした液処理・改質では、反応位置が電極近傍に限定されてしまうので、大容量・高速処理を行う場合、不可避免的に電極の大形化を招きやすい。

【0042】

したがって、本発明の方法を利用することによって、電極の大形化を抑制、緩和することの利点は実用上非常に大きい。

【実施例1】

【0043】

<電極の製造>

以下の条件で、低圧合成法により平均粒径0.2mmの導電性ダイヤモンド粒子を得た。

即ち、DCプラズマCVD法を用い、基板温度900℃、圧力195 Torrで、水素中に5%のCH₄、0.3%のB₂H₆を含む反応ガスにより、11時間反応させて製造した。

【0044】

導電性基材として、大きさ100mm×300mmのチタン板を用い、これに被覆層として変性エポキシ樹脂を用い、厚さ30μmで塗布した。これに導電性ダイヤモンド粒子を25個/mm²の密度で導電性基材上に載置し、80℃で1時間加温して、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触、固定させた後、2時間かけて室温まで温度を下げ、電極を得た。

【実施例2】

【0045】

<液体処理装置の作製>

図6に示すプロセスフローを有する液体処理装置を作製した。電極は、実施例1で製造したものを、5枚使用した。

【実施例3】

【0046】

<廃水処理>

実施例2で作製した液体処理装置を用いて、廃棄物埋立地での浸出廃水から採取した試験供液を酸化処理し、有機物分解・脱色効果を確認した。処理は、電極面での電流密度を公称50mA/cm²一定として20時間の連続運転を行った。結果の一例を、表1に示す。比較のため、他の従来法による処理方法である、活性汚泥処理、凝集沈殿処理による結果も併せて示す。

表1より、本発明の電極による処理では、浸出廃水（原水）に対する除去率で見ると、色度、COD、BODで夫々92、74、88%となり、放流水の水質目標を満足するものであった。

【表 1】

表 1. 廃棄物埋立地からの浸出廃水処理の結果

液質の指標	原 水	活性汚泥処理 (比較例 1)	凝集沈殿処理 (比較例 2)	電解処理 (本発明)
pH	8.2	8.5	7.6	7.5
色 度	2,005	2,150	770	155
COD mg/L	460	308	185	121
BOD mg/L	165	33	9	19

【0047】

さらに、比較例として、同じ電流密度、時間で運転した同一サイズの基材上に平坦膜状の導電性ダイヤモンド（厚さ $20\mu\text{m}$ まで堆積）を形成した電極による処理を行った。表 2 は表 1 と同様の条件における、比較を示す。

表 2 から明らかなように、比較例 3 による対原水除去率は色度、COD、BOD で夫々、74、51、57% と本発明のもの（同順で 92、74、88%）に対し、かなり低くなっており、それぞれ 80、69、65% しか達成出来ていない。これは前述のように両電極の実質的な接液面積が大幅に異なることに起因すると考えられ、本発明の電極は、実用上明らかに効果が大きいことがわかる。

【表 2】

表 2. ダイヤモンド電極の形態の違いによる廃水処理結果

液質の指標	原 水	粒子固定基板電極 (本発明)	平坦膜状電極 (比較例 3)
pH	8.1	7.5	7.9
色 度	2,000	155	530
COD mg/L	457	121	226
BOD mg/L	162	19	69

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図 1】 図 1 は、基材への導電性ダイヤモンド被覆を示す概念図である。

【図 2】 図 2 は、本発明の電極を示す図である。

【図 3】 図 3 は、本発明の電極の製造フローの一例を示す図である。

【図 4】 図 4 は、本発明の電極を示す図である。

【図 5】 図 5 は、本発明の電極と、ダイヤモンド膜電極との比較を示す図である。

【図 6】 図 6 は、本発明の液体の処理方法のプロセスフローを示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】

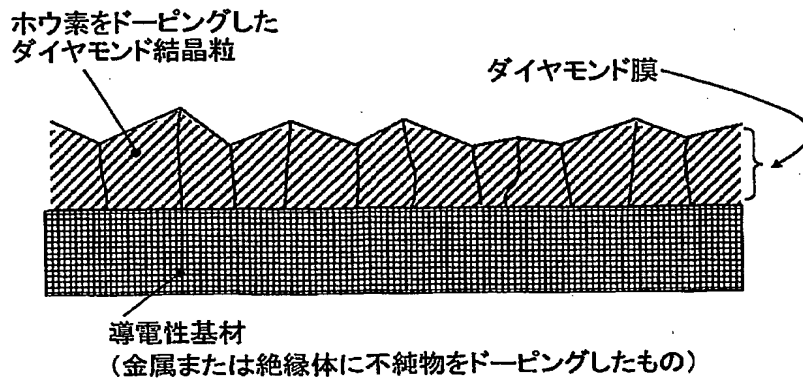


図1. 基材への導電性ダイヤモンド成膜(概念図)

【図 2】

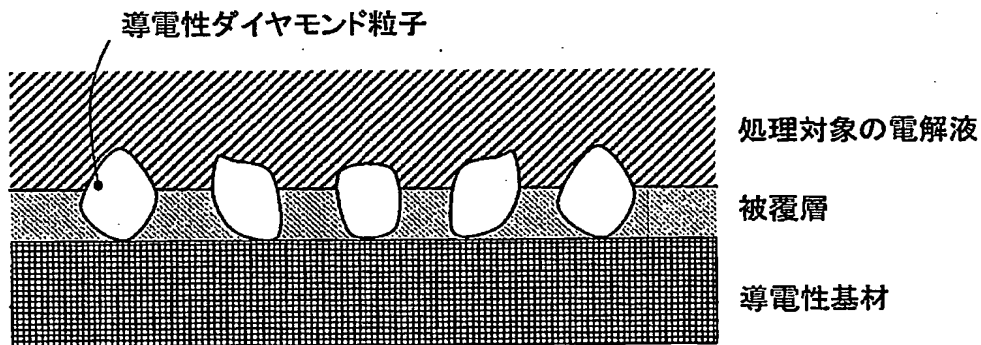


図2. 導電性ダイヤモンド粒子の基材表面への接触・固定により、製造した液中電極

【図3】

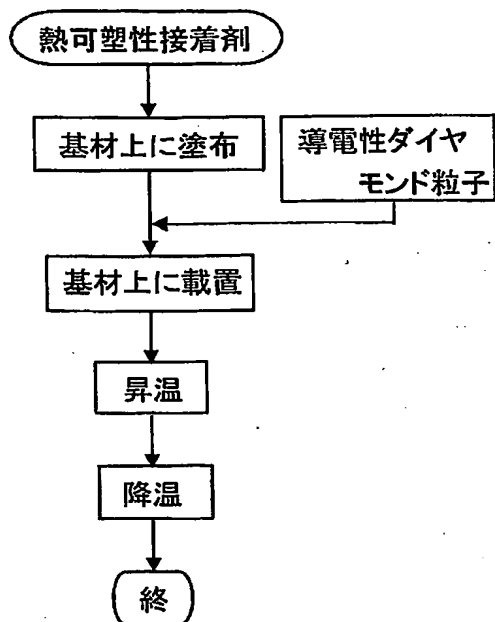


図3. 熱可塑性接着剤による導電性
ダイヤモンド粒子の基材表面への
接触・固定手順

【図4】

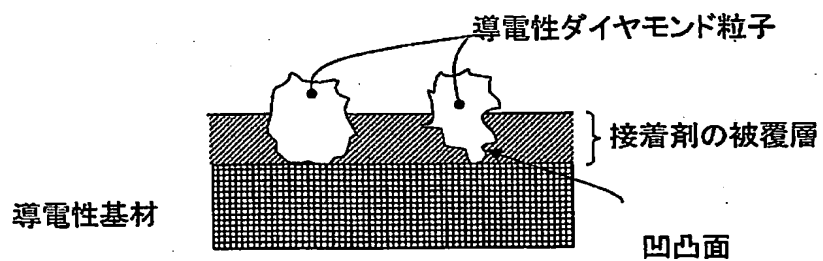


図4. ダイヤモンド粒子と接着剤の被覆層がかみ合うことによる
導電性ダイヤモンド粒子の固定(概念図)

【図 5】

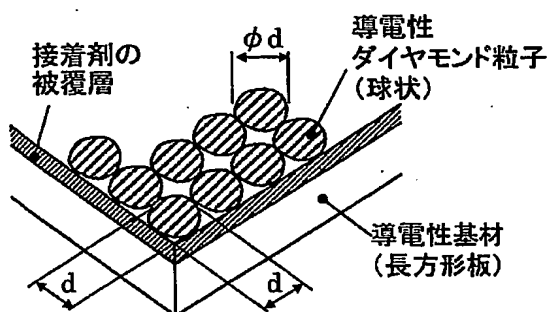
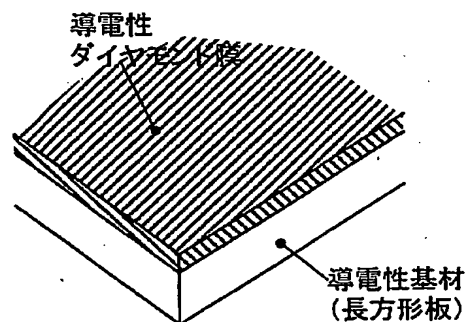
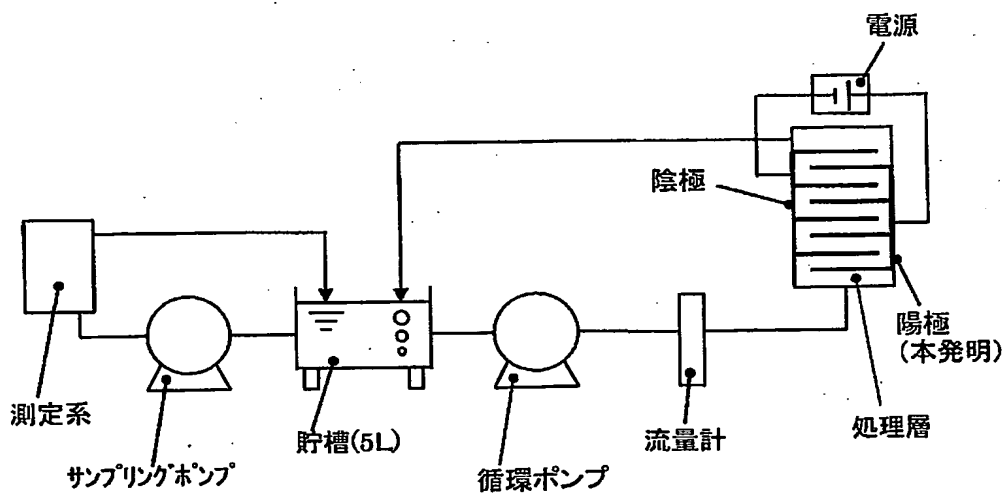
(a) 導電性ダイヤモンド粒子を密に
基材に接触・固定（本発明）(b) 導電性ダイヤモンドを基材上に
膜状に堆積（比較例3）

図5. 電極表面の状況

【図 6】

図6. 廃棄物埋立地からの浸出廃水処理実験
のためのプロセスフロー図

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大容量の液体の処理を高速で行うことのできる小型の電極を提供する。また、その電極を用いた液体処理装置および液体処理方法を提供する。

【解決手段】 (1) 導電性基材、(2) 導電性基材を被覆する被覆層、(3) 被覆層に固定させた導電性ダイヤモンド粒子、を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とする電極を用いる。本発明によれば、大容量の液体の処理を高速で行うことのできる小型の電極を得ることができる。更に、本発明の電極を備えた液体処理装置を用いることにより、小型で高性能な処理装置を提供できる。また、本発明の液体処理方法を用いることにより、大容量の液体を高速で処理することができる。

【選択図】 図 4

特願 2003-322044

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏 名

株式会社荏原製作所